

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НОВЫХ КОБАЛЬТИТОВ $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ( $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ )

Гатальская В. И., Ширяев С. В., Бычков Г. Л., Dabkowska H.<sup>1</sup>, Dube P.<sup>1</sup>, Greedan J. E.<sup>1</sup>

Институт физики твёрдого тела и полупроводников НАН Б, г. Минск — 220072, П. Бровки,  
17. Беларусь

<sup>1</sup> — Brockhouse Institute for Materials Research, McMaster University, 1280 Main Street, West  
Hamilton, Ontario, Canada L8S 4M1

Соединения, содержащие оксиды кобальта, в последнее время привлекают пристальное внимание. Это связано с тем, что соединения кобальта являются перспективными материалами для создания весьма эффективных устройств, таких как твёрдотельные топливные ячейки, мембраны для сепарации кислорода, напоминающие устройства. Это обусловлено высокой ионной и электронной проводимостью и электрокаталитическими свойствами этих соединений. С научной точки зрения, кобальтиты (например, слоистые двойные кобальтиты  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ , где  $R = \text{Y}$  и редкоземельные ионы) могут быть модельными материалами для понимания и углубления наших представлений о конкурирующих взаимодействиях в сильно коррелированных подсистемах. В этих соединениях наблюдается магнитное/структурное/зарядовое упорядочение (например, [1, 2] и ссылки в них). Поиск новых кобальтсодержащих материалов и изучение их физических свойств является важной задачей. Таким материалом может служить класс новых кобальтитов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , впервые полученных в ИФТТП НАН Б С. В. Ширяевым [3]. Структура 114 монокристалла  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  была установлена методом нейтронной порошковой дифрактометрии. Она имеет слоистый характер: чередующиеся слои из трёх тетраэдров  $\text{CoO}_4$  ( $d_{\text{Co-O}} = 1,932 \text{ \AA}$ ) и слои из одного тетраэдра  $\text{CoO}_4$  ( $d_{\text{Co-O}} = 1,876 \text{ \AA}$ ) и одного октаэдра  $\text{HoO}_6$  [3]. Позже также была исследована структура монокристалла  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [4]. Выводы работ [3, 4] хорошо согласуются: соединения обладают гексагональной структурой (s. g.  $P6_3/mc$ ) с  $a = 6,298 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,225 \text{ \AA}$  для  $R = \text{Ho}$  [3], что весьма близко к значениям  $a = 6,2982 \text{ \AA}$  и  $c = 10,2467 \text{ \AA}$  для  $R = \text{Y}$  [4].

В настоящей работе впервые исследованы магнитные характеристики нового класса кобальтитов — монокристаллов  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$ , выращенных методом спонтанной кристаллизации [3].

### Методика эксперимента

Образцы представляли собой гексагональные призмы с размерами ~2 мм. Намагниченность  $M(H, T)$  монокристаллов  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  (HBCO),  $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$  (DBCO) и  $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$  (TBCO), была измерена методом SQUID-магнитометрии (Quantum design, MPMS-5) в области температур 2—300 К и магнитных полей до 55 кОе.

### Результаты измерений и их обсуждение.

На рис. 1a, b, c приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  трёх монокристаллов, измеренной в поле 100 Ое в режиме ZFC и FC для  $H$  в плоскости образца. В области высоких температур ~100—300 К кривые  $M_{\text{FC}}(T)$  и  $M_{\text{ZFC}}(T)$  для всех кристаллов совпадают и обнаруживают поведение, характерное для парамагнитного (ПМ) состояния. В этой области температур восприимчивость кристаллов  $\chi = M/H$  следует закону Кюри-Вейсса. с ПМ температурой Кюри  $\Theta_p = -30,3 \text{ К}$  (HBCO),  $-23,1 \text{ К}$  (DBCO) и  $-25 \text{ К}$  (TBCO), т. е. является отрицательной величиной, что свидетельствует о антиферромагнитных (АФМ) обменных взаимодействиях между ионами кобальта. После вычета вклада редкоземельных ионов в общий эффективный ПМ момент кристалла значения ПМ момента ионов кобальта

$p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$  составляют  $2,47\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (НВСО);  $2,88\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (ДВСО) и  $2,57\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (ТВСО). Если исходить из стехиометрического состава  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , то средняя валентность кобальта в кристаллах  $+2,25$ . Такую среднюю валентность кобальта обеспечивает соотношение  $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} = 3 : 1$ . Если предположить, что  $\text{Co}^{2+}$  находится в высокоспиновом (HS,  $S = 3/2$ ) состоянии, а  $\text{Co}^{3+}$  — в низкоспиновом (LS,  $S = 0$ ) состоянии, то вычисленное в предположении пренебрежимо малого вклада орбитального момента значение  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 3,3\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  Экспериментальные значения  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$  меньше этой величины для всех монокристаллов. Такое расхождение можно объяснить, если принять во внимание существование в кристаллах дефицита кобальта ( $\text{Co}_{3,61}$ )[3]. В таком случае средняя валентность ионов кобальта  $+2.5$  и соотношение  $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} = 1 : 1$

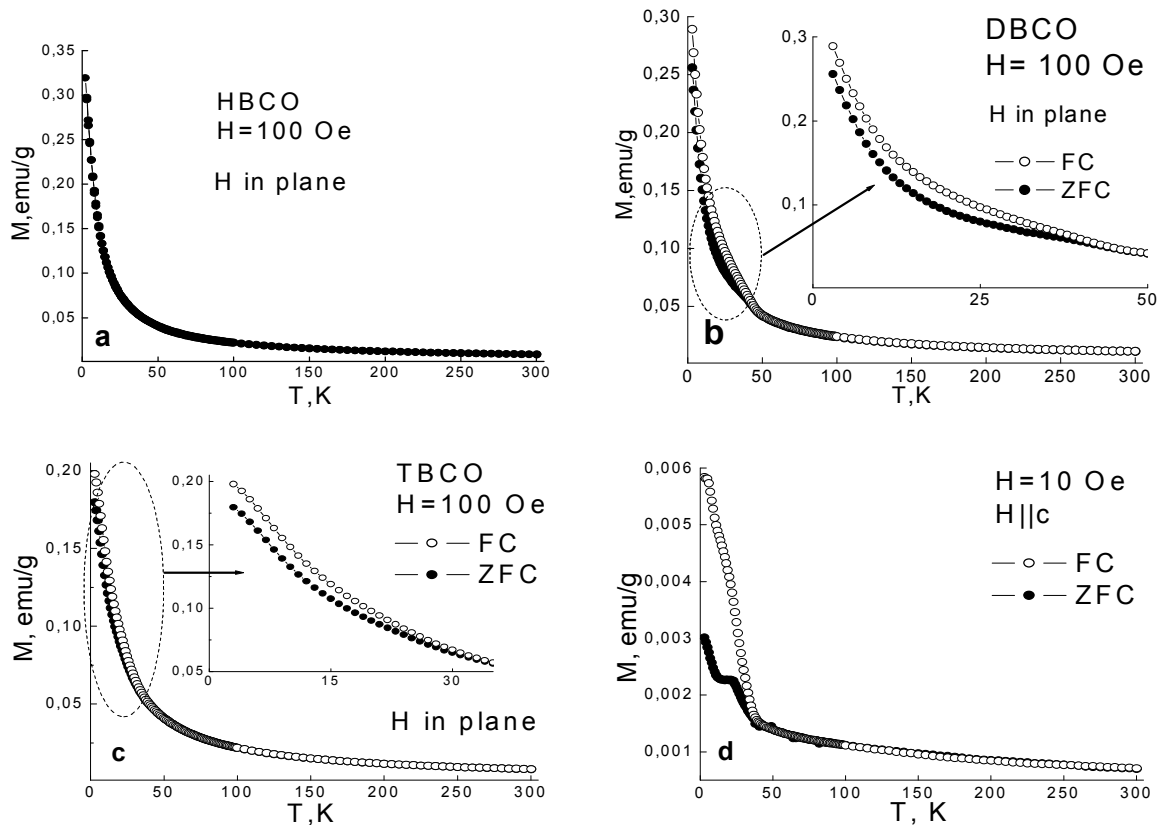


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов, измеренные в 100 Oe. (a, b, c H в плоскости образца) и в 10 Oe (d, H || c-оси)

Если верно предположение, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в HS, а ионы  $\text{Co}^{3+}$  в LS состоянии, то расчётное значение ПМ момента кобальта  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 2,73\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , что близко к экспериментальному для всех монокристаллов. Отметим, что для керамики  $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  со сверхстехиометрическим содержанием кислорода ( $x = 1,58$ ), и средней валентностью кобальта  $+3.04$  значение  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 5,55\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  [5] Столь большое значение  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$  для керамики с высоким кислородным индексом ( $\text{O}_{8,58}$ ), по мнению авторов [5], возможно, связано с высоким содержанием ионов  $\text{Co}^{3+}$  в HS состоянии и вкладом орбитального момента в ПМ момент ионов кобальта.

Для низких температур ( $T < 100\text{K}$ ) наблюдается рост намагниченности  $M(T)$  для всех монокристаллов с понижением температуры (рис. 1). Это обусловлено ПМ вкладом редкоземельных ионов. Если для НВСО кривые  $M_{\text{FC}}(T)$  и  $M_{\text{ZFC}}(T)$  совпадают в этой области

температур, то для DBCO и TBCO для  $T \leq 40$  К существует заметная термомагнитная необратимость (рис. 1 b, c, вставки). Это указывает на магнитную анизотропию в этих монокристаллах. Для кристалла TBCO была также измерена зависимость  $M(T)$  при  $H \parallel c$ -оси в поле 10 Oe (рис. 1d). Отметим, что при такой конфигурации магнитного поля восприимчивость  $\chi_c = M/H$  в TBCO почти на полтора порядка меньше  $\chi$  для  $H$  в плоскости образца. Это свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов кобальта лежат в плоскости, перпендикулярной  $c$ -оси. В области высоких температур ( $T$  выше  $\sim 100$  К) восприимчивость TBCO  $\chi_c(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса с  $\Theta_p = -118,6$  К и  $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 2,74 \mu_B$ . Такая величина  $\Theta_p$  указывает на доминирующий АФМ характер обменных взаимодействий в кобальтовой подрешётке. Для  $H \parallel c$  термомагнитная необратимость между кривыми  $M_{\text{FC}}(T)$  и  $M_{\text{ZFC}}(T)$  ярко выражена в области низких температур  $T \leq 50$  К. Кроме того, характер изменения  $M_{\text{ZFC}}(T)$  при  $\sim 25$  К перестаёт быть монотонным и на кривой наблюдается «плечо» шириной  $\sim 10$  К (рис. 1d), отсутствующее для  $H$  в плоскости образца (рис. 1c). Следовательно, перераспределение моментов при  $\sim 25$  К индуцировано ионами кобальта.

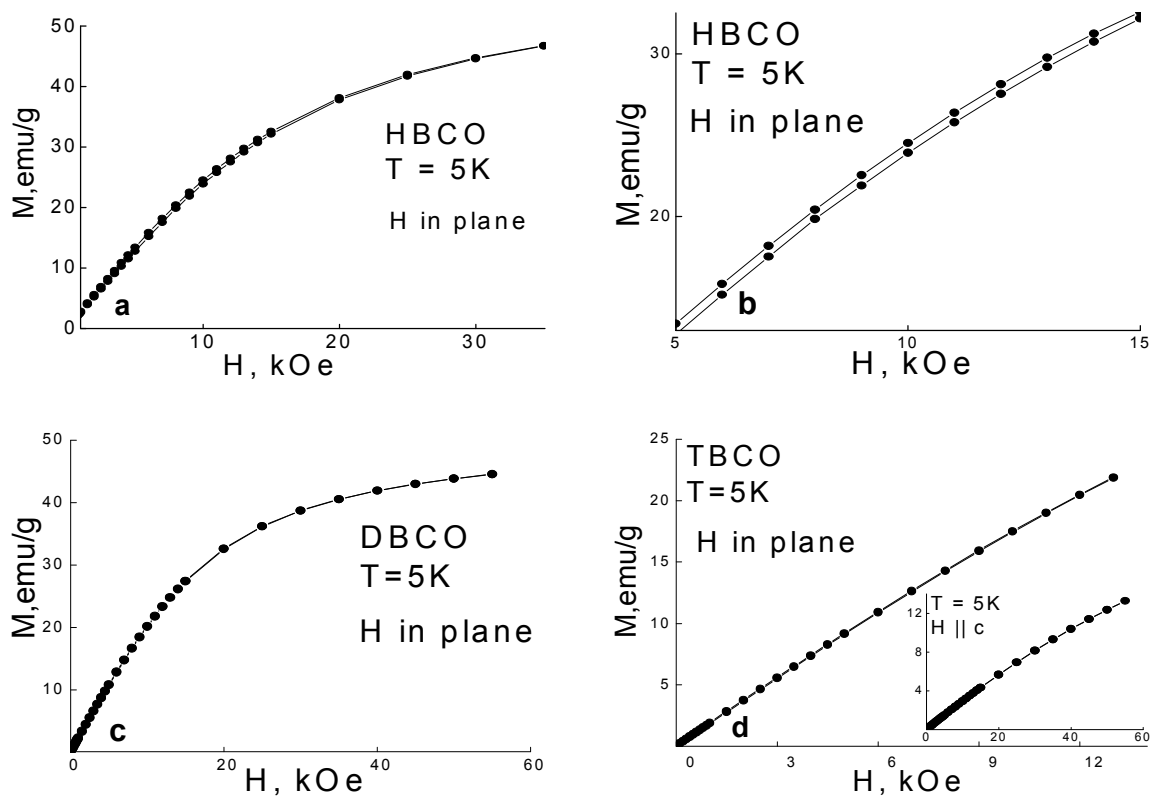


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов, измеренные при 5 К.  
(a, b, c, d —  $H$  в плоскости образца, d, вставка -  $H \parallel c$ )

Результаты измерений полевых зависимостей намагниченности  $M(H)$  для всех монокристаллов приведены на рис. 2. При 5 К все зависимости  $M(H)$  носят нелинейный характер. Для  $H$  в плоскости образца отклонение от линейности наблюдается при  $\sim 7,5$  kOe (HBCO),  $\sim 10,0$  kOe (DBCO),  $\sim 5,5$  kOe (TBCO). Далее  $M(H)$  следует ФМ сценарию: для всех монокристаллов наблюдается гистерезисное поведение (например, в HBCO, Рис. 1b), но вплоть до самых высоких полей намагниченность не достигает насыщения ни в одном кристалле. Экстраполяция  $M(H)$  к нулевому полю дает значения магнитного момента

насыщения  $\mu_S = 3,49\mu_B/\text{fu}$  (НВСО),  $4,05\mu_B/\text{fu}$  (ДВСО). Существуют два возможных варианта выстраивания спинов ионов кобальта и редкоземельных ионов в пределе высоких магнитных полей : ФМ или АФМ упорядочение спинов. Значения магнитных моментов насыщения, рассчитанные для ФМ случая,—  $5,5\mu_B/\text{fu}$  (НВСО),  $6,5\mu_B/\text{fu}$  (ДВСО),  $7,5\mu_B/\text{fu}$  (ТВСО). Для АФМ упорядочения соответствующие величины —  $2,5\mu_B/\text{fu}$  (НВСО),  $3,5\mu_B/\text{fu}$  (ДВСО),  $4,5\mu_B/\text{fu}$  (ТВСО). Для расчётов использовались чисто спиновые значения магнитных моментов ионов. Мы видим, что для  $H$  в плоскости образца экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов насыщения отличаются как для ФМ, так и для АФМ упорядочения спинов. В ТВСО величины  $M(H)$  для двух ориентаций магнитного поля резко отличаются:  $M_{\parallel c} < M_{\perp c}$  в  $\sim 5$  раз (Рис. 2d). Например, при  $H = 14$  кОе  $M_{\parallel c} = \sim 4$  emu/g, а  $M_{\perp c} = \sim 21$  emu/g и для  $H \parallel c$  магнитный момент насыщения  $\mu_S = \sim 0,2\mu_B/\text{fu}$  (гистерезисная петля  $M(H)$  для  $H$  в плоскости образца измерена только до полей 14 кОе). Линейный характер  $M_{\parallel c}(H)$  нарушается только при 20 кОе, в то время, как  $M_{\perp c}(H)$  при  $\sim 5.5$  кОе.

### Заключение

Анализ температурных и полевых зависимостей монокристаллов  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  ( $R=\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) со структурой 114 позволяет сделать заключение о существовании в области низких температур магнитной анизотропии в этих соединениях. Зависимости  $M_{\text{ZFC}}(T)$  и  $M_{\text{FC}}(T)$  проявляют термомагнитную необратимость. Значения  $M_{\text{FC}}$ , измеренные после охлаждения ДВСО и ТВСО в магнитном поле, выше значений  $M_{\text{ZFC}}(T)$ , измеренной после охлаждения монокристаллов в нулевом поле. Отсутствие таких различий в НВСО, возможно, связано с тем, что поле 100 Ое велико для этого кристалла. Подобный вывод сделан для монокристалла  $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , измеренного в 500 Ое [4]. В этой работе предполагаемое спин-стекольное поведение при  $T < 65$  К приписано структурному фактору — относительному изменению с температурой расположения в тетраэдрах ионов кобальта и окружающих их атомов кислорода. Поведение керамики  $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{8,58}$ , для  $T \leq 40$  К рассматривают как спин-стекольное со слабой ФМ компонентой[5]. На основе измерений магнитных характеристик монокристаллов  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  со структурой 114 впервые показано, что магнитные моменты ионов кобальта с тетраэдрическим окружением расположены в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ . Значения спонтанной намагниченности для  $H \perp c$  нельзя объяснить только ФМ или АФМ упорядочением спинов кобальта и R-ионов. В ТВСО для  $H \parallel c$  существует небольшая спонтанная намагниченность ( $\sim 0,2\mu_B/\text{fu}$ ), а в области  $\sim 25$  К происходит перераспределение магнитных моментов. Поскольку последнее наблюдается только для  $H \parallel c$ , т. е. является существенно анизотропным, то, вероятно, индуцировано ионами кобальта. В области высоких температур величина наблюдаемого эффективного ПМ момента ионов кобальта согласуется (с учётом дефицита кобальта в наших кристаллах) с рассчитанной в предположении соотношения  $\text{Co}^{2+}(\text{HS}) : \text{Co}^{3+}(\text{LS}) = 1 : 1$ .

Работа выполнена при поддержке БРФФИ Ф05-129, NATO-linkage grant PST CLG 979369.

### Список литературы

- [1] M. Baran, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S. V. Shiryayev, S. N. Barilo, K. Piotrowski, G. L. Bychkov, H. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8853 (2003).
- [2] M. Baran, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S. V. Shiryayev. *Acta Physica Polonica*. **105**, N 1—2, 209 (2004).
- [3] D. V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, D. D. Khalyavin, D. Yu. Chernyshov, N. I. Leonuk. *PSI Sci. Rep.* 3, 64 (2001).
- [4] M. Valldor, M. Anderson. *Solid State Sci.* 4, 923 (2002).
- [5] E. V. Tsipis, D. D. Khalyavin, S. V. Shiryayev, K. S. Redkina, P. Núñez. *Mat. Chem. and Phys.* (2005) in press.